



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06025683 A**(43) Date of publication of application: **01 . 02 . 94**

(51) Int. Cl.

**C10M105/38**  
**C09K 5/04**  
**C10M105/42**  
**C10M105/44**  
**C10M105/46**  
**// C10N 30:00**  
**C10N 30:08**  
**C10N 40:30**

(21) Application number: **04207315**(22) Date of filing: **09 . 07 . 92**(71) Applicant: **KAO CORP**(72) Inventor: **SAKAI AKIMITSU**  
**HAGIWARA TOSHIYA**(54) **COMPOSITION FOR REFRIGERATOR WORKING FLUID**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject composition excellent in compatibility, lubricating properties, heat stability, hydrolysis resistance, electrical insulation properties, etc., by mixing a specified ester mixture as a base oil with a refrigerator oil and a hydrofluorocarbon.

**CONSTITUTION:** An ester mixture comprising at least one ester selected from the group consisting of an ester prepared from an aliphatic polyalcohol (a) containing

1-6 primary hydroxyl groups and a 2-9C saturated aliphatic monocarboxylic acid (derivative) (b), an ester prepared from (a); (b) and a 2-10C saturated dicarboxylic acid (derivative) and an ester prepared from (a), a 1-10C saturated aliphatic monoalcohol and a 2-10C polycarboxylic acid (derivative) (e.g. an ester prepared from pentaerythritol, 3-methylhexanoic acid and 5-methylhexanoic acid) and having a peroxide value of 1meg/kg or below is used as a base oil. This oil is mixed with a refrigerator oil and a hydrofluorocarbon to obtain the objective composition.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-25683

(43)公開日 平成6年(1994)2月1日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 1 0 M 105/38		9159-4H		
C 0 9 K 5/04				
C 1 0 M 105/42		9159-4H		
105/44		9159-4H		
105/46		9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-207315	(71)出願人	000000918 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(22)出願日	平成4年(1992)7月9日	(72)発明者	酒井 章充 和歌山県和歌山市西浜1450-445
		(72)発明者	萩原 敏也 大阪府泉佐野市上町2-10-20-702号
		(74)代理人	弁理士 細田 芳徳

(54)【発明の名称】 冷凍機作動流体用組成物

(57)【要約】

【構成】第1ヒドロキシ基を有する脂肪族多価アルコールと、飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、第1ヒドロキシ基を有する脂肪族多価アルコールと、飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体と、飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、及び第1ヒドロキシ基を有する脂肪族多価アルコールと、飽和脂肪族1価アルコールと、多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステルからなる群より選ばれた一種以上のエステルで、該エステルの過酸化物価が1 meq/Kg以下であるエステルを基油とする冷凍機油及びハイドロフルオロカーボンを含む冷凍機作動流体用組成物。

【効果】本発明の冷凍機作動流体用組成物は特定のエステルを含むため、相溶性、耐加水分解性、電気絶縁性、潤滑性に優れ、従来の物に比べて特に熱安定性に優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】A) (a) 第1ヒドロキシ基1～6個を有する脂肪族多価アルコールと、(b) 炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル

B) (a) 第1ヒドロキシ基1～6個を有する脂肪族多価アルコールと、(b) 炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体と、

(c) 炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、及び

C) (a) 第1ヒドロキシ基1～6個を有する脂肪族多価アルコールと、(d) 炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、(e) 炭素数2～10の多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステルからなる群より選ばれた一種以上のエステルであって、該エステルの過酸化物価が1 meq/Kg以下であるエステルを基油とする冷凍機油及びハイドロフルオロカーボンを含む冷凍機作動流体用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、冷凍機作動流体用組成物に関し、更に詳しくは、電気冷蔵庫用等の圧縮式冷凍機の作動流体用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】最近、オゾン層保護のため冷蔵庫やクーラーに使用されているジクロロジフルオロメタン(CFC12)の使用が禁止されることが決まり、続いてルームエアコン等に使用されているクロロジフルオロメタン(HCFC22)の使用も規制されようとしている。そのため、このCFC12やHCFC22の代替品として、オゾン層を破壊することのないハイドロフルオロカーボン、例えば1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)やジフルオロメタン(HFC32)が開発されている。

【0003】しかし、ハイドロフルオロカーボンはCFC12に比べて極性が高いため、冷凍機油として従来より一般に使用されているナフテン系鉱油やポリ- $\alpha$ -オレフィン、アルキルベンゼン等の潤滑油を用いると、これらの潤滑油とハイドロフルオロカーボンとの相溶性が悪く、低温において二層分離を起こす。二層分離を起こすと、オイル戻りが悪くなり、熱交換器としての凝縮器や蒸発器の付近に厚い油膜が付着して伝熱を妨げ、また潤滑不良や起動時の泡の発生等の重要欠陥の原因となる。そのため、従来の冷凍機油はこれらの新しい冷媒雰囲気下で冷凍機油として使用することができない。

【0004】潤滑性についてもCFC12においては、それが一部分解して塩化水素を発生させ、この塩化水素が摩擦面と反応して、塩化物皮膜を形成し潤滑性を良好にするという効果があった。しかしながら、塩素原子を

含んでいないハイドロフルオロカーボンにはこのような効果が期待できないため、ハイドロフルオロカーボンと共に使用する冷凍機油には従来のものより一層優れた潤滑性が求められる。

【0005】また、更にハイドロフルオロカーボンと共に用いられる冷凍機油としては、ハイドロフルオロカーボン共存下での熱安定性の良いことが必要である。この他、電気冷蔵庫の圧縮式冷凍機には、絶縁材やエナメル線などモーターに用いられている有機材料が存在するため、ハイドロフルオロカーボンと冷凍機油からなる作動流体としては、これらの有機材料に悪影響を及ぼさないことが必要であるし、電気絶縁性も良好であることが必要である。

【0006】ハイドロフルオロカーボン、例えば、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)と共に用いることができる冷凍機油として、米国特許第4,755,316号(特開平2-502385号公報)明細書や、特開平1-198694号公報、特開平1-256594号公報等にポリエーテル化合物が開示されている。ポリエーテル化合物はナフテン系鉱油に比べ極性が高いため、HFC134aとの低温での相溶性はたしかに良好である。しかしながら、米国特許第4,755,316号明細書に述べられているように、ポリエーテル化合物は逆に温度が上昇すると二層分離を起こすという問題があり、冷凍機油として安心して使用することができない。

【0007】また、ポリエーテル化合物にはこの外にもいくつかの問題がある。1つは、電気絶縁性が劣るということである。これは、非常に大きな問題であり、電気冷蔵庫用冷凍機には用いることができない。もう1つの問題は吸湿性の大きいことである。ポリエーテル化合物中の水分のために、HFC134a共存下での熱安定性を悪くしたり、有機材料であるPETフィルム等を加水分解させたりする。このような電気絶縁性、吸湿性等のポリエーテル化合物の問題点を改善するためにエステル系化合物が開発されている。

【0008】例えば、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)と共に用いることができる冷凍機油として、米国特許第4,851,144号明細書(特開平2-276894号公報)や特開平2-15693号公報に、ポリエーテル油とエステル油の混合油が開示され、英国特許第2,216,541号明細書、米国特許5,021,179号明細書、ヨーロッパ特許445,610号及び445,611号明細書、国際公開90/12849号(特表平3-505602号公報)、特開平3-88892号公報、特開平3-128991号公報、特開平3-128992号公報、特開平3-179091号公報、特開平3-200895号公報、特開平3-200896号公報、特開平3-217494号公報、特開平3-227397号公報、特開平3-252497号公報、特開平4-4294号公報等にエステル油が開示されている。これらのエステル系化合物はハイドロフルオロカーボンとの相溶性に優れ、ハイドロフルオロカーボン共存下での熱安定性にも優れて

いる。また、ポリエーテル系化合物に比べ、電気絶縁性が極めて優れており、また吸湿性もかなり低いことが知られている。

【0009】しかしながら、従来の作動流体であるCFC12-鉱物油系に比べ、ハイドロフルオロカーボン-エステル油系では、シールドチューブ試験やコンプレッサーの運転による熱安定性の評価においては、色相の悪化、酸価の上昇が見られ、冷凍機作動流体として満足できるものではないことが指摘されている。従って、当業界において耐加水分解性、電気絶縁性、熱安定性に優れたエステルの開発が要請されているのが実情である。本発明の目的は、特定のエステルを含有させることによって、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性、耐加水分解性、電気絶縁性、吸湿性に優れるとともに、従来のものより特に熱安定性に優れた冷凍機作動流体用組成物を提供することにある。

#### 【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ある種のエステル化合物が、前記課題を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち本発明は、

A) (a) 第1ヒドロキシ基1～6個を有する脂肪族多価アルコールと、(b) 炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル

B) (a) 第1ヒドロキシ基1～6個を有する脂肪族多価アルコールと、(b) 炭素数2～9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体と、

(c) 炭素数2～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステル、及び

C) (a) 第1ヒドロキシ基1～6個を有する脂肪族多価アルコールと、(d) 炭素数1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、(e) 炭素数2～10の多価カルボン酸又はその誘導体とから得られるエステルからなる群より選ばれた一種以上のエステルであって、該エステルの過酸化価が1 meq/Kg以下であるエステルを基油とする冷凍機油及びハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物を提供するものである。

【0011】本発明の冷凍機作動流体用組成物は、エステルを基油とする冷凍機油を含有するが、該エステルを得るために用いられる(a)～(e)成分について以下に詳述する。

(a)成分は、そのヒドロキシ基の内、1～6個が第1ヒドロキシ基となった脂肪族多価アルコールであり、具体的には、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、

ル、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールノナン、ジトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等のヒンダードアルコール、あるいは、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン、ポリグリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,3,4-ブタンテトラオール、ソルビトール及びマンニトール等の多価アルコールが挙げられる。

【0012】これらの脂肪族多価アルコールの炭素原子数は2～30、好ましくは2～20、更に好ましくは2～10である。炭素原子数が30より多いと、粘度が高くなり、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性も悪くなるため好ましくない。また、これらの脂肪族多価アルコールのヒドロキシ基数は2～6個であり、好ましくは2～4個であり、さらに好ましくは2～3個である。ヒドロキシ基が6個より多いと粘度が高くなりすぎるので好ましくない。また耐熱性の面から、ヒンダードアルコールが特に優れている。

【0013】(b)成分の飽和脂肪族モノカルボン酸は、炭素原子数は2～9のものであり、更に好ましくは5～9である。炭素原子数が9より多くなると、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が悪くなる。また炭素原子数が2より小さいと金属に対する腐食性が大きくなる可能性がある。

【0014】これらのモノカルボン酸の具体例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、バレリン酸、イソバレリン酸、ピバリン酸、2-メチル酪酸、カプロン酸、2-メチルバレリン酸、3-メチルバレリン酸、4-メチルバレリン酸、2,2-ジメチル酪酸、2-エチル酪酸、tert-ブチル酢酸、シクロペンタンカルボン酸、エナント酸、2,2-ジメチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2-メチルヘキサ酸、3-メチルヘキサ酸、4-メチルヘキサ酸、5-メチルヘキサ酸、シクロヘキサカルボン酸、シクロペンチル酢酸、カプリル酸、2-エチルヘキサ酸、3,5-ジメチルヘキサ酸、2,2-ジメチルヘキサ酸、2-メチルヘプタン酸、3-

メチルヘプタン酸、4-メチルヘプタン酸、2-プロピルペンタン酸、3,4-ジメチルヘキサン酸、シクロヘキシル酢酸、3-シクロペンチルプロピオン酸、ペラルゴン酸、2,2-ジメチルヘプタン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸、2-メチルオクタン酸、2-エチルヘプタン酸、3-メチルオクタン酸、2-エチル-2,3,3-トリメチル酪酸、2,2,4,4-テトラメチルペンタン酸、2,2-ジイソプロピルプロピオン酸等が挙げられる。また、モノカルボン酸の誘導体としては、これらのメチルエステル、エチルエステル等の低級アルキルエステル、酸無水物等が挙げられる。ハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性や耐加水分解性の点から直鎖飽和脂肪酸よりも分岐飽和脂肪酸の方が好ましい。また耐熱性の面から不飽和結合を持つものは好ましくない。

【0015】(c)成分は、炭素原子数が2～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸であり、炭素原子数が10より多いとハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が悪くなるため好ましくない。これらのジカルボン酸又はその誘導体の具体例としては、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、ブチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、2-エチル-2-メチルコハク酸、3-メチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2,2-ジメチルアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、あるいはこれらのメチルエステル、エチルエステル等の低級アルキルエステル、酸無水物等が挙げられる。

【0016】(d)成分は、炭素原子数が1～10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールであり、更に好ましい炭素原子数は5～9である。炭素原子数が10より多いとハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が悪くなるため好ましくない。これらの1価アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール、シクロペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2,3-ジメチル-1-ブタノール、2,3-ジメチル-2-ブタノール、3,3-ジメチル-1-ブタノール、3,3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2、

2-ジメチルブタノール、シクロヘキサノール、シクロペンチルメタノール、メチルシクロペンタノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-エチル-3-ペンタノール、2,2-ジメチル-3-ペンタノール、2,3-ジメチル-3-ペンタノール、2,4-ジメチル-3-ペンタノール、4,4-ジメチル-2-ペンタノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-エチルペンタノール、シクロヘプタノール、シクロヘキシルメタノール、メチルシクロヘキサノール、1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2,4,4-トリメチル-1-ペンタノール、3,5-ジメチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘプタノール、2,2-ジメチル-1-ヘキサノール、シクロオクタノール、1-シクロヘキシルエタノール、2-シクロヘキシルエタノール、ジメチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、1-ノナノール、2-ノナノール、3,5,5-トリメチル-1-ヘキサノール、2,6-ジメチル-4-ヘプタノール、3-エチル-2,2-ジメチル-3-ペンタノール、3-シクロヘキシルプロパノール、5-メチルオクタノール、1-デカノール、2-デカノール、4-デカノール、3,7-ジメチル-1-オクタノール、2,4,6-トリメチルヘプタノール、4-シクロヘキシルブタノール、ブチルシクロヘキサノール、3,3,5,5-テトラメチルシクロヘキサノール等が挙げられる。

【0017】(e)成分は、炭素原子数が2～10の多価カルボン酸又はその誘導体であり、炭素原子数が10より多いとハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性が悪くなるため好ましくない。これらの多価カルボン酸又はその誘導体の具体例としては、(c)成分の飽和脂肪族ジカルボン酸や、1,2,3-トリカルボキシプロパン、β-メチルトリカルボン酸、1,3,6-トリカルボキシヘキサンなどの直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族多価カルボン酸や、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の芳香族多価カルボン酸、あるいはこれらのメチルエステル、エチルエステル等の低級アルキルエステル、酸無水物等が挙げられる。

【0018】本発明の冷凍機作動流体用組成物は、エステルを基油とする冷凍機油を含有するが、該エステルは前記(a)～(e)をある一定の組み合わせとすることにより得られるエステル、すなわち、①(a)と(b)とから得られるエステル(以下、Aのエステル)、②(a)と(b)と(c)とから得られるエステル(以下、Bのエステル)、及び③(a)と(d)と(e)とから得られるエステル(以下、Cのエステル)からなる群より選ばれた一種以上のエステルであり、かつその過酸化価が1 meq/Kg以下のものである。

【0019】本発明において冷凍機油の基油とされるエステルは、A～Cのエステルをそれぞれ単独で用いてもよく、これらの二種以上を混合したものであってもよい。二種以上を混合する場合、それぞれのエステルの過酸化物価が1 meq/Kg以下であることが好ましいが、仮に1 meq/Kgを越えているものがあっても混合したエステルの過酸化物価が全体として前記のように1 meq/Kg以下であればよい。なお、過酸化物価が1 meq/Kgを越えると、熱安定性が悪くなり、色相の悪化、酸価の上昇が見られるので好ましくない。本発明において過酸化物価は低ければ低い程熱安定性が向上するため好ましく、該エステルの過酸化物価は好ましくは0.8 meq/Kg以下、さらに好ましくは0.5 meq/Kg以下である。このように、エステルの過酸化物価を低くすることによって、エステル系化合物の特徴であるハイドロフルオロカーボンとの相溶性、電気絶縁性、吸湿性を生かしつつ、該エステル及びハイドロフルオロカーボンを含有する冷凍機作動流体用組成物の耐加水分解性、熱安定性を改善することができる。

【0020】ここで、過酸化物価の測定方法としては特に限定しないが、その一例として基準油脂分析試験法2.4.12-86 過酸化物価（(1986)日本油化学協会編）に記載されている方法が挙げられる。本発明においてエステルの過酸化物価を1 meq/Kg以下に調整する方法としては特に限定されるものではないが、例えば、過酸化物価の低い原料、あるいはN, S, P, Cl, Fe等のヘテロ元素の不純物をできるだけ含まない原料を用いることが挙げられる。このような不純物を含んでいると、高温でエステル化反応を行う際に過酸化物価が高くなりやすい傾向がある。また、他の方法としてはエステルの合成時において高純度の窒素を用いたり、減圧反応時にシール等からの空気の流入を防ぐ等、酸素の混入をできるだけ少なくする事が挙げられる。高温でのエステル化反応を行う際にこのように酸素が混入すると、過酸化物価が高くなりやすい傾向がある。もう一つの方法としては、合成したエステルを蒸留、選択水素添加（新実験化学講座15 酸化と還元 [II]、丸善、(1977)）等の方法により精製することが挙げられる。

【0021】本発明に用いるエステルは、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との低温における相溶性が、一般に粘度が高くなるにつれて悪くなる傾向がある。従って、相溶性の面で好ましいエステルは100℃における動粘度が1cSt以上100cSt以下のものであり、さらに好ましくは1cSt以上30cSt以下である。またハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性という点から、本発明におけるエステルの酸価は、前記Aのエステルでは、250mgKOH/g以上が好ましく、280mgKOH/g以上がさらに好ましい。BおよびCのエステルでは、330mgKOH/g以上が好ましく、350mgKOH/g以上がさらに好ましい。

【0022】本発明におけるエステルは、金属に対する

腐食防止性や加水分解安定性という点から、エステルの原料である（a）脂肪族多価アルコール、（b）飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体、（c）飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体、（d）飽和脂肪族1価アルコール、（e）多価カルボン酸又はその誘導体、のいずれかが分岐構造であれば好ましく、アルコール部分およびカルボン酸部分のいずれも分岐構造であることが更に好ましい。

【0023】また、本発明に用いるAのエステルのうち、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールノナン、ペンタエリスリトール及びジペンタエリスリトール等のヒンダードアルコールと、炭素数7～9の飽和分岐鎖脂肪族モノカルボン酸、その中でも、2-メチルヘキサン酸、3-メチルヘキサン酸、5-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸、3,5-ジメチルヘキサン酸、3,5,5-トリメチルヘキサン酸よりなる群から選ばれた少なくとも1種のカルボン酸より得られるエステルはハイドロフルオロカーボン系冷媒との相溶性、耐加水分解性、熱安定性の面で優れている。

【0024】Aのエステルとして好ましいものは、具体的には、ネオペンチルグリコールジ-2-メチルヘキサネート、トリメチロールプロパントリ-2-メチルヘキサネート、ペンタエリスリトールテトラ-2-メチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ-3,5,5-トリメチルヘキサネート、トリメチロールプロパントリ-3,5,5-トリメチルヘキサネート、ネオペンチルグリコールジ-2-エチルヘキサネート、トリメチロールプロパントリ-2-エチルヘキサネート、ペンタエリスリトールテトラ-3,5-ジメチルヘキサネート、2-メチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=約35/65（重量比）の混合カルボン酸とトリメチロールプロパンを反応させて得られるエステル、2-メチルヘキサン酸/3,5-ジメチルヘキサン酸=約80/20（重量比）の混合カルボン酸とペンタエリスリトールを反応させて得られるエステル、2-メチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=約90/10（重量比）の混合カルボン酸とペンタエリスリトールを反応させて得られるエステル、2-メチルヘキサン酸/2-エチルヘキサン酸=約60/40（重量比）の混合カルボン酸とペンタエリスリトールを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸=約70/30（重量比）の混合カルボン酸とトリメチロールプロパンを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸=約70/30（重量比）の混合カルボン酸とペンタエリスリトールを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=約2

（重量比）の混合カルボン酸とペンタエリスリトールを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=約2

7/13/60 (重量比) の混合カルボン酸とトリメチロールプロパンを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸/3,5,5-トリメチルヘキサン酸=約60/30/10 (重量比) の混合カルボン酸とトリメチロールプロパンを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸/2-エチルヘキサン酸=約33/17/50 (重量比) の混合カルボン酸とペンタエリスリトールを反応させて得られるエステル等が挙げられる。

【0025】また、本発明に用いるBのエステルのうち、

(f) : 前記(a)成分のうち、第1ヒドロキシ基を1~2個有する脂肪族2価アルコールと、

(b) : 炭素数2~9の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族モノカルボン酸又はその誘導体と、

(g) : 前記(c)成分のうち、炭素数2~8の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステルは、ハイドロフルオロカーボン系冷媒との低温での相溶性、潤滑性に特に優れている。

【0026】また、本発明に用いるCのエステルのうち、

(f) : (a)成分のうち、第1ヒドロキシ基を1~2個有する脂肪族2価アルコールと、

(d) : 炭素数1~10の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族1価アルコールと、

(g) : (e)成分のうち、炭素数2~8の直鎖又は分岐鎖の飽和脂肪族ジカルボン酸又はその誘導体とから得られるエステルは、同様にハイドロフルオロカーボン系冷媒との低温での相溶性、潤滑性に特に優れている。

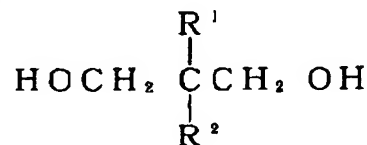
【0027】上記(f)成分の具体的な例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2-メチル-1,2-プロパンジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2-ペンタンジオール、1,3-ペンタンジオール、1,4-ペンタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,2-ヘキサジオール、1,5-ヘキサジオール、1,6-ヘキサジオール、3,3-ジメチル-1,2-ブタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、1,2-オクタンジオール、1,8-オクタンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,2-デカンジオール、1,10-デカンジオール等の2価アルコールや、下記式

(I) で示されるヒンダードアルコールが挙げられる。ヒンダードアルコールの具体的な例としては、ネオペンチルグリコール、2-エチル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-イソプロピル-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2-n-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール等が挙げられる。

これらの脂肪族2価アルコールの炭素原子数は2~30、好ましくは2~20、さらに好ましくは2~10である。耐熱性の面から、下記の一般式(I)で示されるヒンダードアルコールが特に優れている。

【0028】

【化1】



【0029】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>はそれぞれ炭素数1~6のアルキル基を示す。) 上記(g)成分の具体的な例としては、シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、コハク酸、エチルマロン酸、ジメチルマロン酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、2,2-ジメチルコハク酸、2,3-ジメチルコハク酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、ブチルマロン酸、ジエチルマロン酸、2,2-ジメチルグルタル酸、2,4-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、2-エチル-2-メチルコハク酸、3-メチルアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、2,2-ジメチルアジピン酸が挙げられる。

【0030】上記の化合物を用いて得られる、相溶性、潤滑性に特に優れた本発明に用いるBのエステルの好ましい具体例としては、2-メチルヘキサン酸/アジピン酸=約70/30 (重量比) の混合カルボン酸とネオペンチルグリコールを反応させて得られるエステル、あるいは2-メチルヘキサン酸/アジピン酸=約72/28 (重量比) の混合カルボン酸と2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオールを反応させて得られるエステル、あるいは2-エチルヘキサン酸/グルタル酸=約57/43 (重量比) の混合カルボン酸とネオペンチルグリコールを反応させて得られるエステル、あるいは2-メチルヘキサン酸/グルタル酸=約43/57 (重量比) の混合カルボン酸とネオペンチルグリコールを反応させて得られるエステル、2-エチルヘキサン酸/アジピン酸=約64/36

(重量比) の混合カルボン酸とネオペンチルグリコールを反応させて得られるエステル、3-メチルヘキサン酸/5-メチルヘキサン酸/アジピン酸=約50/20/30

(重量比) の混合カルボン酸とネオペンチルグリコールを反応させて得られるエステル、2-エチルヘキサン酸/アジピン酸=約25/75 (重量比) の混合カルボン酸とネオペンチルグリコールを反応させて得られるエステル、Cのエステルの好ましい具体例としては、アジピン酸とネオペンチルグリコール/2-エチルヘキサノール=約47/53 (重量比) の混合アルコールを反応させて得られるエステル、グルタル酸と2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール/2-メチルヘプタノール=約35/65 (重量比) の混合アルコールを反応させて得られるエステル等が挙げられる。



【0031】本発明に用いられるAのエステルは、前記(a)成分(多価アルコール)1種以上と、前記(b)成分(モノカルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸無水物等)1種以上とにより、通常のエステル化反応やエステル交換反応によって得ることができる。

【0032】本発明に用いられるBのエステルは、前記(a)成分(多価アルコール)1種以上と、前記(b)成分(モノカルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸無水物等)1種以上と、前記(c)成分(ジカルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸無水物等)1種以上とにより、通常のエステル化反応やエステル交換反応によって得ることができる。この際、(a)成分である多価アルコール1モルに対して(c)成分であるジカルボン酸又はその誘導体0.9モル以下を反応させることが好ましい。また、更に好ましくは0.8モル以下である。0.9モルより多量に(c)成分を反応させると粘度が高くなるので好ましくない。また、(a)成分の多価アルコール1モルに対する(b)成分のモノカルボン酸又はその誘導体のモル数は、先に述べた(c)成分のジカルボン酸又はその誘導体のモル数及び得ようとするエステル

の水酸基価によって決定される。

【0033】本発明に用いられるCのエステルは、前記(a)成分(多価アルコール)1種以上と、前記(d)成分(1価アルコール)1種以上と、前記(e)成分(多価カルボン酸又はその低級アルキルエステル、酸無水物等)1種以上とにより、通常のエステル化反応やエステル交換反応によって得ることができる。この際、(e)成分である多価カルボン酸またはその誘導体1モルに対して(a)成分である多価アルコール1.5モル以下を反応させることが好ましい。更に好ましくは0.9モル以下である。1.5モルより多量に(a)成分を反応させると粘度が高くなるので好ましくない。(e)成分である多価カルボン酸又はその誘導体1モルに対する(d)成分の1価アルコールのモル数は、先に述べた(a)成分の多価アルコールのモル数及び得ようとするエステル

の水酸基価によって決定される。

【0034】以上の本発明に用いるA~Cのエステルの酸価は低いほど好ましく、通常0.1mgKOH/g以下、特に0.05mgKOH/g以下が好ましい。酸価が0.1mgKOH/gより大きいと金属に対する腐食性が大きくなる可能性があるので好ましくない。

【0035】また、これらのエステルの水酸基価は通常0.1mgKOH/g以上50mgKOH/g以下であり、好ましくは0.1mgKOH/g以上30mgKOH/g以下である。さらに好ましくは、0.1mgKOH/g以上20mgKOH/g以下である。水酸基価が50mgKOH/gより大きいと吸湿性が大きくなり0.1mgKOH/gより小さいと耐摩耗性が悪くなるので好ましくない。

【0036】本発明に用いられるA~Cのエステルは、ハイドロフルオロカーボンとの二相分離温度が低いことが望ましく、-10℃以下、好ましくは-30℃以下、

特に好ましくは-50℃以下であることが望ましい。また、本発明に用いられるA~Cのエステルを基油とする冷凍機油は、ハイドロフルオロカーボンとの相溶性を損なわない範囲で、鉱物油やポリ- $\alpha$ -オレフィン、アルキルベンゼン、上記以外のエステルやポリエーテル、パーフルオロポリエーテル、リン酸エステル等の合成油を混合することができる。

【0037】本発明における冷凍機油には、必要に応じて、組成物中に水、あるいは生成したカルボン酸をトラップするためにエポキシ基を有する化合物、オルトエステルやアセタールを添加したり、カルボン酸が金属を腐食しないよう金属表面を保護するためにベンゾトリアゾール及び/又はベンゾトリアゾール誘導体を添加したり、潤滑性を向上させるためにトリアリールフォスフェート及び/又はトリアリールフォスファイトを添加したり、熱安定性を向上させるために、ラジカルトラップ能を有するフェノール系化合物やキレート能を有する金属不活性剤を添加することも有効である。これらの添加剤の中で、エポキシ基を有する化合物、オルトエステルやアセタールを添加することが好ましく、中でもエポキシ基を有する化合物を添加することが特に好ましい。

【0038】エポキシ基を有する化合物としては、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルグリシジルエーテル、クレジルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類や、フタル酸ジグリシジルエステル、シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、アジピン酸ジグリシジルエステル等のグリシジルエステル類や、エポキシ化ステアリン酸メチル、エポキシ化ステアリン酸ブチル等のエポキシ化脂肪酸モノエステル類や、エポキシ化大豆油、エポキシ化アマニ油等のエポキシ化植物油類や、エポキシシクロオクタン、エポキシシクロヘプタン、後に述べるエポキシシクロヘキシル基を有する化合物、エポキシシクロペンチル基を有する化合物等の脂環式エポキシ化合物が挙げられる。

【0039】塩素原子を含むCFC12やモノクロジフルオロメタン(HCFC22)の系では、フロンの分解により塩酸が発生するのでこれをトラップするために、フェニルグリシジルエーテル等のグリシジルエーテル類、エポキシ化脂肪酸モノエステル類やエポキシ化植物油類をナフテン油等の油に広く添加している。特開昭57-63395号公報に示されているようにエポキシシクロオクタンのようなエポキシシクロアルキル基を有する化合物をポリエーテル化合物に添加して塩酸によるポリエーテル化合物の劣化を防いでいる例もある。



【0040】しかし、本発明におけるハイドロフルオロカーボンと前記エステル組成物で生じる酸は塩酸の様な強酸ではなく、飽和脂肪族モノカルボン酸であるために、前記に示したような通常のエポキシ化合物ではあまり効果がなく、本発明においては、脂環式エポキシ化合物、特にエポキシシクロヘキシル基を有する化合物及び／又はエポキシシクロペンチル基を有する化合物を添加することが好ましい。

【0041】本発明に用いられるエポキシシクロヘキシル基を有する化合物、エポキシシクロペンチル基を有する化合物は、炭素数5～40、好ましくは炭素数5～25のものであり、具体的には1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、エキソ-2,3-エポキシノルボルナン、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ペプト-3-イル)-スピロ(1,3-ジオキサン-5,3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン)、4-エポキシエチル-1,2-エポキシシクロヘキサン、4-(1'-メチルエポキシエチル)-1,2-エポキシ-2-メチルシクロヘキサン等が挙げられ、特に限定されるものでもないが好ましくは1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2-エポキシシクロペンタン、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ビス(3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(7-オキサビシクロ[4.1.0]ヘプト-3-イル)-スピロ(1,3-ジオキサン-5,3'-[7]オキサビシクロ[4.1.0]ヘプタン)である。

【0042】本発明においては、これらのエポキシシクロヘキシル基を有する化合物の単独又は2種以上を併用してもよく、またエポキシシクロペンチル基を有する化合物の単独又は2種以上を併用してもよい。さらにエポキシシクロヘキシル基を有する化合物とエポキシシクロペンチル基を有する化合物を併用してもよい。その添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し、通常0.05～2.0重量部、好ましくは0.1～1.5重量部、さらに好ましくは0.1～1.0重量部である。また、場合によりこれらのエポキシシクロヘキシル基を有する化合物やエポキシシクロペンチル基を有する化合物とグリシジルエーテルのような他のエポキシ化合物を併用してもよい。

【0043】本発明に用いられるオルトエステルは炭素数4～70のものであり、さらに好ましくは炭素数4～50のものである。具体的には、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸イソプロピル、オルトギ酸ブチル、オルトギ酸イソブチル、オルトギ酸ペンチル、オルトギ酸ヘキシル、オルトギ酸

-2-エチルヘキシル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルト酢酸プロピル、オルト酢酸イソプロピル、オルト酢酸ブチル、オルト酢酸イソブチル、オルト酢酸ペンチル、オルト酢酸ヘキシル、オルト酢酸-2-エチルヘキシル、オルト-2-エチルヘキサノ酸メチル、オルト-2-エチルヘキサノ酸エチル、オルト-2-エチルヘキサノ酸プロピル、オルト-2-エチルヘキサノ酸イソプロピル、オルト-2-エチルヘキサノ酸ブチル、オルト-2-エチルヘキサノ酸イソブチル、オルト-2-エチルヘキサノ酸ペンチル、オルト-2-エチルヘキサノ酸ヘキシル、オルト-2-エチルヘキサノ酸-2-エチルヘキシルである。

【0044】ここで、オルトエステルの添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し通常0.01～100重量部であり、好ましくは0.05～30重量部である。

【0045】本発明に用いられるアセタールは炭素数4～70のものであり、さらに好ましくは炭素数4～50のものである。具体的には、シクロヘキサノンエチレンケタール、シクロヘキサノンメチルエチレンケタール、シクロヘキサノン-2,2-ジメチルトリメチレンケタール、シクロヘキサノンジメチルアセタール、シクロヘキサノンジエチルアセタール、アセトンエチレンケタール、アセトンメチルエチレンケタール、アセトン-2,2-ジメチルトリメチレンケタール、アセトンジメチルアセタール、アセトンジエチルアセタール、メチルエチルケトンエチレンケタール、メチルエチルケトンメチルエチレンケタール、メチルエチルケトン-2,2-ジメチルトリメチレンケタール、メチルエチルケトンジメチルアセタール、メチルエチルケトンジエチルアセタール、メチルイソブチルケトンメチルエチレンケタール、メチルイソブチルケトン-2,2-ジメチルトリメチレンケタール、メチルイソブチルケトンジメチルアセタール、メチルイソブチルケトンジエチルアセタール、ジイソプロピルケトンエチレンケタール、ジイソプロピルケトンメチルエチレンケタール、ジイソプロピルケトン-2,2-ジメチルトリメチレンケタール、ジイソプロピルケトンジメチルアセタール、ジイソプロピルケトンジエチルアセタール、ベンザルデヒドエチレンケタール、ベンザルデヒドメチルエチレンケタール、ベンザルデヒド-2,2-ジメチルトリメチレンケタール、ベンザルデヒドジメチルアセタール、ベンザルデヒドジエチルアセタールである。

【0046】ここで、アセタールの添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し通常0.01～100重量部であり、好ましくは0.05～30重量部である。

【0047】本発明に用いられるベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体は炭素数6～50のものであり、好ましくは6～30のものである。具体的には、ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチルベンゾトリアゾール、1-ジオクチルアミノメチル-5-メチルベンゾトリアゾール、2-

(5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3',5'-ビス(α, α'-ジメチルベンジル) フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(3'-*tert*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2-(3',5'-ジ-*tert*-アミル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(5'-*tert*-ブチル-2'-ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*tert*-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3'-(3'',4'',5'',6''-テトラヒドロフタリミドメチル)-5'-メチルフェニル] ベンゾトリアゾール等が挙げられ、好ましくはベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール等である。

【0048】ここで、ベンゾトリアゾール及び／又はベンゾトリアゾール誘導体の添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し、通常0.001~0.1重量部であり、好ましくは0.003~0.03重量部である。

【0049】本発明に用いられるトリアリールフォスフェートやトリアリールフォスファイトは、炭素数18~70のものであり、さらに好ましくは炭素数18~50のものである。具体的には、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、クレジルジフェニルフォスフェート、キシレニルジフェニルフォスフェート、トリス(トリプロモフェニル)フォスフェート、トリス(ジプロモフェニル)フォスフェート、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、トリノニルフェニルフォスフェート等のトリアリールフォスフェートや、トリフェニルフォスファイト、トリクレジルフォスファイト、トリキシレニルフォスファイト、クレジルジフェニルフォスファイト、キシレニルジフェニルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスファイト、トリノニルフェニルフォスファイト、トリス(トリプロモフェニル)フォスファイト、トリス(ジプロモフェニル)フォスファイト等のトリアリールフォスファイトが挙げられ、好ましいのはトリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスフェート、トリフェニルフォスファイト、トリクレジルフォスファイト、トリキシレニルフォスファイト、トリス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)フォスファイトである。

【0050】ここで、トリアリールフォスフェート及び／又はトリアリールフォスファイトの添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し通常0.1~5.0重量部であり、好ましくは0.5~2.0重量部である。

【0051】本発明に用いられるラジカルトラップ能を

有するフェノール系化合物は、炭素数が6~100のものであり、好ましくは10~80のものである。具体的には、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、2,4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,2'-ジヒドロキシ-3,3'-ジ(α'-メチルシクロヘキシル)-5,5'-ジメチルジフェニルメタン、2,2'-イソブチリデンビス(4,6-ジメチルフェノール)、ビス[3,3'-ビス(4'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチルフェニル)ブチリックアシッドグリコールエステル、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-*tert*-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,5-ジ-*tert*-アミルヒドロキノン、2,5-ジ-*tert*-ブチルヒドロキノン、1,4-ジヒドロキシアントラキノン、3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシアニソール、2,4-ジベンゾイルレゾルシノール、4-*tert*-ブチルカテコール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-エチルフェノール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2,4,5-トリヒドロキシベンゾフェノン、α-トコフェロール、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-*tert*-ブチルベンジル)-4-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル]テレフタレート、トリエチレングリコールビス[3-(3-*tert*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、3,9-ビス[2-(3-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニロキシ]-1,1'-ジメチルエチル]-2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5.5]ウンデカン等が挙げられ、好ましくは、2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、2,6-ジ-*tert*-ブチル-4-メチルフェノール、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*tert*-ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、2,4-ジメチル-6-*tert*-ブチルフェノール、テトラキス[メチレン-3-(3,5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*tert*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ

10

20

30

40

50

-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2,6-ビス(2'-ヒドロキシ-3'-t-ブチル-5'-メチルベンジル)-4-メチルフェノール、ビス[2-(2-ヒドロキシ-5-メチル-3-t-ブチルベンジル)-4-メチル-6-t-ブチルフェニル]テレフタレート、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、1,6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]等である。

【0052】ここで、フェノール系化合物の添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し、通常0.05~2.0重量部であり、好ましくは0.05~0.5重量部である。

【0053】本発明に用いられる金属不活性剤はキレート能を持つものが好ましく、炭素数が5~50のものであり、好ましくは5~20である。具体的には、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパン、N-サリチリデン-N'-ジメチル-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデンヒドラジン、N,N'-ビス(α,5-ジメチルサリチリデン)-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ビス(α,5-ジメチルサリチリデン)-1,3-プロパンジアミン、N,N'-ビス(α,5-ジメチルサリチリデン)-1,6-ヘキサンジアミン、N,N'-ビス(α,5-ジメチルサリチリデン)-1,10-デカンジアミン、N,N'-ビス(α,5-ジメチルサリチリデン)エチレンテトラミン、サリチルアルドキシム、2-ヒドロキシ-5-メチルアセトフェノキシム、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-エチルヘキシル、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジ-2-エチルヘキシル、アントラニル酸、ニトリロ三酢酸、ジヒドロキシエチルグリシン、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、エチレンジアミン、3-メルカプト-1,2-プロパンジオール、アリザリン、キニザリン、メルカプトベンゾチアゾール等が挙げられ、好ましくはN,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノエタン、N,N'-ジサリチリデン-1,2-ジアミノプロパン、アセチルアセトン、アセト酢酸エチル、アセト酢酸-2-エチルヘキシル、アリザリン、キニザリン等である。

【0054】ここで、金属不活性剤の添加量は、本発明に用いるエステル100重量部に対し、通常0.001~2.0重量部であり、好ましくは0.003~0.5重量部である。

【0055】また、必要に応じて前記に示した以外の通常使用される酸化防止剤、極圧剤、油性向上剤、消泡剤等の潤滑油添加剤を添加することもできる。例えば、酸化防止剤として使用可能なものは、p,p'-ジオクチルフェニルアミン、モノオクチルジフェニルアミン、フェノチアジン、3,7-ジオクチルフェノチアジン、フェニル-1-ナフチルアミン、フェニル-2-ナフチルアミン、アルキ

ルフェニル-1-ナフチルアミン、アルキルフェニル-2-ナフチルアミン等のアミン系酸化防止剤や、アルキルジサルファイド、チオジプロピオン酸エステル、ベンゾチアゾール等の硫黄系酸化防止剤や、ジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛などである。これらの添加量はエステル100重量部に対し0.05~2.0重量部である。

【0056】極圧剤、油性向上剤として使用可能なものは、例えばジアルキルジチオリン酸亜鉛、ジアリールジチオリン酸亜鉛などの亜鉛化合物や、チオジプロピオン酸エステル、ジアルキルサルファイド、ジベンジルサルファイド、ジアルキルポリサルファイド、アルキルメルカプタン、ジベンゾチオフェン、2,2'-ジチオビス(ベンゾチアゾール)等の硫黄化合物、トリアルキルフォスファイトやトリアルキルフォスフェート等の燐化合物、塩素化パラフィン等の塩素化合物、モリブデンジチオカーバメイト、モリブデンジチオフォスフェート、二硫化モリブデン等のモリブデン化合物、パーフルオロアルキルポリエーテルや、三弗化塩化エチレン重合体、フッ化黒鉛などの弗素化合物、脂肪酸変成シリコンなどのケイ素化合物、グラファイト等である。その添加量は本発明に用いるエステル100重量部に対し0.05~10重量部である。

【0057】消泡剤としての使用されるものは、ジメチルポリシロキサン等のシリコン油やジエチルシリケート等のオルガノシリケート類等である。その添加量は本発明に用いるエステル100重量部に対し0.0005~1重量部である。また、有機錫化合物、ホウ素化合物等のフロン冷媒を安定させる添加剤を加えてもよい。その添加量はエステル100重量部に対し0.001~10重量部である。

【0058】本発明の冷凍機作動流体用組成物は、ハイドロフルオロカーボンと本発明に用いるエステルあるいは本発明に用いるエステルに前述の添加剤を加えた油とを常法により配合することにより容易に調製することができる。その配合比率は、通常、ハイドロフルオロカーボン/油=5/1~1/10(重量比)、好ましくは2/1~1/5(重量比)である。また、A~Cのエステルの二種以上を混合して用いる場合、これらの配合比率は特に限定されることはない。本発明に用いられるハイドロフルオロカーボンとは、ジフルオロメタン(HFC32)、1,1-ジフルオロエタン(HFC152a)、1,1,1-トリフルオロエタン(HFC143a)、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)、1,1,2,2-テトラフルオロエタン(HFC134)、ペンタフルオロエタン(HFC125)等であり、特に1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ジフルオロメタンが好ましい。

【0059】

【実施例】以下、本発明を製造例および試験例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、試験例では、以下に示す製造例

に従って合成した本発明品に用いるエステル(1)～(7)及び比較品に用いるエステルa～gを用いた。過酸化物価の測定は、基準油脂分析試験法2.4.12-86 過酸化物価((1986)日本油化学協会編)に記載されている方法に準拠した。また、40℃及び100℃における動粘度、並びに粘度指数はJIS K-2283に、流動点はJIS K-2269に準拠して測定を行った。さらに、各エステルの1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)及びジフルオロメタン(HFC32)に対する試料濃度10vol%における低温での二相分離温度をそれぞれ測定した。なお、以下の製造例に示す原料において、過酸化物価の記述が特にないものは全て1 meq/Kg以下、炭素、水素、酸素以外の元素の含有量について記述が特にないものは全て2 ppm 以下である。

#### 【0060】製造例1

1 リットルの4つ口フラスコに攪拌機、温度計、窒素吹き込み管、及び冷却器付きの脱水管を取り付けた。トリメチロールプロパン134g (1.00mol)、2-メチルヘキサン酸163.8g (1.26mol)、2-エチルペンタン酸70.2g (0.54mol)、3,5,5-トリメチルヘキサン酸189.6g (1.20mol)を前記フラスコに取った。99.999%以上の高純度窒素ガスを用いて、窒素気流下常圧で240℃で2時間反応を行った後、150Torrで6時間減圧反応を行った。その後、未反応のモノカルボン酸を減圧蒸留することにより、過酸化物価が0.10 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々22.5、4.36 (cSt)、粘度指数が101、流動点が-55℃以下、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温度が-59℃、ジフルオロメタンとの二相分離温度が-17℃であるエステル(1)を得た。なお、減圧反応、及び減圧脱酸の際は、攪拌棒と攪拌シール部分を上記の高純度の窒素ガス雰囲気下で覆い、酸素の混入を防いだ。

#### 【0061】製造例2

製造例1と同様のフラスコに同様の原料を取り、99.99%以上の標準窒素ガスを用いて、窒素気流下常圧で240℃反応を行った後、150Torrで6時間減圧反応を行った。その後、未反応のモノカルボン酸を減圧蒸留することにより、上記製造例1と同様の物性で過酸化物価が1.2 (meq/Kg)であるエステルaを得た。なお、減圧反応、及び減圧脱酸の際は、製造例1のように攪拌棒と攪拌シール部分を窒素ガス雰囲気下で覆うことはしなかった。

#### 【0062】製造例3

製造例1と同様のフラスコに、ペンタエリスリトール136g (1.00mol)と3-メチルヘキサン酸343.2g (2.60mol)、5-メチルヘキサン酸184.8g (1.40mol)を取り、製造例1と同様の方法で240℃で反応することにより過酸化物価が0.26 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々32.1、5.51 (cSt)、粘度指数が108、流動点が-55℃以下、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温

度が-48℃、ジフルオロメタンとの二相分離温度が-5℃であるエステル(2)を得た。

#### 【0063】製造例4

製造例1と同様のフラスコに製造例3と同様の原料を取り、製造例2と同様の方法で260～270℃で反応することにより、上記製造例3と同様の物性で過酸化物価が1.9 (meq/Kg)であるエステルbを得た。

#### 【0064】製造例5

製造例1と同様のフラスコに、ネオペンチルグリコール104g (1.00mol)、2-エチルヘキサン酸158.4g (1.10mol)と精製アジピン酸(N含有量5ppm以下、C1含有量10ppm以下)58.4g (0.40mol)を取った。99.999%以上の高純度窒素ガスを用いて窒素気流下常圧240℃で2時間反応を行った後、150Torrで10時間減圧反応を行い、過酸化物価が0.52 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々28.5、5.20 (cSt)、粘度指数が113、流動点が-55℃、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温度が-60℃以下、ジフルオロメタンとの二相分離温度が-36℃であるエステル(3)を得た。減圧反応の際は、製造例1と同様、攪拌棒と攪拌シール部分を上記の高純度の窒素ガス雰囲気下で覆い、酸素の混入を防いだ。

#### 【0065】製造例6

製造例1と同様のフラスコに、ネオペンチルグリコール104g (1.00mol)、2-エチルヘキサン酸158.4g (1.10mol)、粗アジピン酸(N含有量72ppm、C1含有量15ppm)58.4g (0.40mol)を取った。99.99%以上の標準窒素ガスを用いて、窒素気流下常圧240℃で2時間反応を行った後、150℃で10時間減圧反応を行い製造例5と同様の物性で過酸化物価が3.2 (meq/Kg)であるエステルcを得た。減圧反応の際は、製造例2と同様、攪拌棒と攪拌シール部分を窒素ガス雰囲気下で覆うことはしなかった。

#### 【0066】製造例7

製造例1と同様のフラスコにネオペンチルグリコール104g (1.00mol)、グルタル酸ジメチル(N含有量14ppm、C1含有量10ppm以下)320g (2.00mol)、2-メチルヘキサノール232g (2.00mol)を取り、製造例5と同様の方法で240℃で反応を行い過酸化物価が0.76 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々25.5、5.45 (cSt)、粘度指数が157、流動点が-55℃以下、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温度が-60℃以下、ジフルオロメタンとの二相分離温度が-5℃であるエステル(4)を得た。

#### 【0067】製造例8

製造例1と同様のフラスコに、ネオペンチルグリコール104g (1.00mol)、粗グルタル酸(N含有量194ppm、C1含有量24ppm)264g (2.00mol)、2-メチルヘキサノール264g (2.00mol)を取り、製造例6と同様の方法で240℃で反応することにより過酸化物価が5.8 (meq/Kg)であるエステルdを得た。

## 【0068】製造例9

製造例1と同様のフラスコに、トリメチロールプロパン134g (1.00mol) と2-エチルヘキサン酸432g (3.00mol) を取り、製造例1と同様の方法で240℃で反応することにより過酸化物価が0.11 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々24.4、4.27 (cSt)、粘度指数が62、流動点が-55℃以下、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温度が-42℃、ジフルオロメタンとの二相分離温度が0℃であるエステル(5)を得た。

## 【0069】製造例10

製造例1と同様のフラスコに製造例9と同様の原料を取り、製造例2と同様の方法で240℃で反応することにより、上記製造例9と同様の物性で過酸化物価が1.4 (meq/Kg) であるエステルeを得た。

## 【0070】製造例11

製造例1と同様のフラスコに、ネオペンチルグリコール104g (1.00mol) と2-エチルヘキサン酸288g (2.00mol) を取り、製造例3と同様の方法で240℃で反応することにより過酸化物価が0.09 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々7.41、2.05 (cSt)、粘度指数が54、流動点が-55℃以下、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温度が-60℃、ジフルオロメタンとの二相分離温度が-38℃であるエステル(6)を得た。

## 【0071】製造例12

製造例1と同様のフラスコに製造例11と同様の原料を取り、製造例4と同様の方法で260～270℃で反応することにより、上記製造例11と同様の物性で過酸化物価が2.3 (meq/Kg) であるエステルfを得た。

## 【0072】製造例13

\*

## 【表1】

		用いるエステル	試験後の油の酸価 (mgKOH/g)
本発明品	(1)	(1)	0.02
本発明品	(2)	(2)	0.02
本発明品	(3)	(3)	0.05
本発明品	(4)	(4)	0.08
本発明品	(5)	(5)	0.02
本発明品	(6)	(6)	0.02
本発明品	(7)	(7)	0.02
比較品	a	a	0.13
比較品	b	b	0.16
比較品	c	c	0.22
比較品	d	d	0.34
比較品	e	e	0.12
比較品	f	f	0.13
比較品	g	g	0.15

【0076】表1から明らかなように、過酸化物価が1 meq/Kg以下であるエステルを用いた本発明品は、過酸化物価が1 meq/Kgより大きいエステルを用いた比較品より試験後のエステルの酸価が低く、熱安定性に優れる。

## 【0077】

※50

\* 製造例1と同様のフラスコに、トリメチロールプロパン134g (1.00mol) と3,5,5-トリメチルヘキサン酸471g (3.00mol) を取り、製造例3と同様の方法で240℃で反応することにより過酸化物価が0.08 (meq/Kg)、40℃及び100℃の粘度が各々51.9、7.13 (cSt) 粘度指数が94、流動点が-45℃、1,1,1,2-テトラフルオロエタンとの二相分離温度が-52℃、ジフルオロメタンとの二相分離温度が-6℃であるエステル(7)を得た。

## 【0073】製造例14

10 製造例1と同様のフラスコに製造例13と同様の原料を取り、製造例4と同様の方法で260～270℃で反応することにより、上記製造例13と同様の物性で過酸化物価が2.1 (meq/Kg) であるエステルgを得た。

## 【0074】試験例1

製造例で得られたエステル(1)～(7)と、1,1,1,2-テトラフルオロエタン(HFC134a)を配合して得られる冷凍機作動流体用組成物(本発明品(1)～(7))について熱安定性を調べるために以下に示す条件でシールドチューブ試験を行った。すなわち、予め水分濃度を10ppm以下、酸価を0.01 (mgKOH/g) 以下に調整したエステル(1)～(7)を10g、及びHFC134aを5gガラス管に取り、触媒として鉄、銅、アルミニウムを加えて封管した。175℃で14日間試験した後封管を開け、HFC134aを除去した後、エステル(1)～(7)の酸価を調べた。またエステルa～gについても同様の評価を行いエステルa～gの酸価を調べた。結果を表1に示す。なお、酸価はJIS K-2501に準拠して測定した。

## 【0075】

※【発明の効果】本発明の冷凍機作動流体用組成物は、特定のエステルを含有するため、相溶性、耐加水分解性、電気絶縁性、潤滑性に優れると共に、従来の物に比べて特に熱安定性に優れたものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

// C10N 30:00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 8217-4H

C 8217-4H

D 8217-4H

Z 8217-4H

30:08

40:30